

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-148380

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl. H01L 21/316  
 C23C 16/34  
 C23C 16/40  
 C23C 16/46  
 H01L 21/285  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242  
 H01L 29/43  
 H01L 29/78

(21)Application number : 2000-290804

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 25.09.2000

(72)Inventor : NARWANKAR PRAVIN  
SAHIN TURGUT

(30)Priority

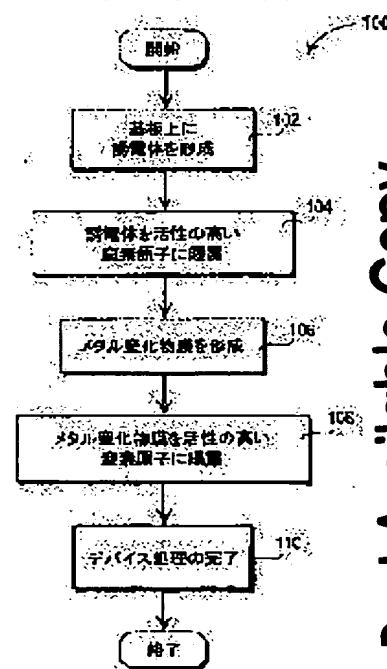
Priority number : 1999 405554 Priority date : 24.09.1999 Priority country : US

(54) METHOD AND APPARATUS FOR INTEGRATING METAL NITRIDE FILM WITH SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate processing method for integrating metallic nitride film with a semiconductor device.

SOLUTION: A dielectric layer is formed on the substrate. The dielectric layer is exposed in a first chamber to an active nitride atom formed in a second chamber, in order to form the dielectric layer passivated by nitride. The metallic film is successively formed on the dielectric layer passivated by nitride.



Best Available Copy

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-148380  
(P2001-148380A)

(43) 公開日 平成13年 5月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	P
			X
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	
16/40		16/40	
16/46		16/46	

審査請求 未請求 請求項の数33 O L 外国語出願 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-290804(P2000-290804)  
(22) 出願日 平成12年 9月25日 (2000. 9. 25)  
(31) 優先権主張番号 0 9 / 4 0 5 5 4  
(32) 優先日 平成11年 9月24日 (1999. 9. 24)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390040660  
アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッド  
APPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95054 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050  
(74) 代理人 100088155  
弁理士 長谷川 芳樹 (外 1 名)

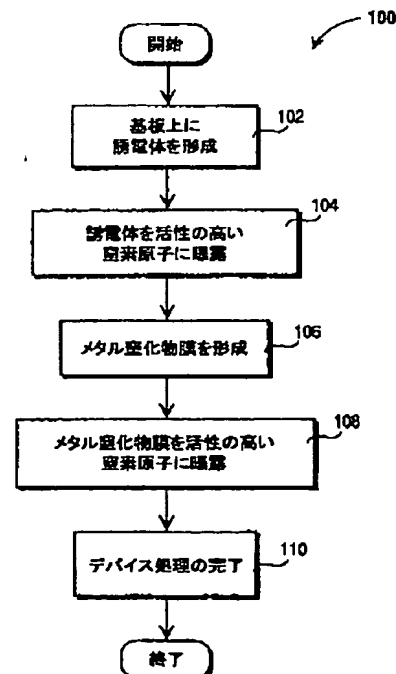
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体デバイスにメタル窒化物膜を統合するための方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスにメタル窒化物膜を統合するための基板処理方法。

【解決手段】 本発明によれば、誘電層は基板の上に形成される。誘電層は、窒素パッシベーションされた誘電層を形成するために第2のチャンバの中に形成される活性窒素原子に、第1のチャンバの中に次いで曝露される。メタル窒化物膜は、窒素パッシベーションされた誘電層の上で次いで形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板を処理するための方法であって、誘電体基板の上に層を形成するステップと、第 1 のチャンバ内で前記誘電層を、第 2 のチャンバ内で形成された活性窒素原子に曝露して、窒素パッシベーション誘電層を形成するステップと、前記窒素パッシベーション誘電層の上に金属窒化物層を形成するステップとを有する方法。

【請求項 2】 前記誘電層が金属酸化物誘電体である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記金属酸化物誘電層が、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) を備える請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記金属窒化物が窒化チタンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 前記金属窒化物層を形成した後に、前記金属窒化物層を活性窒素原子に曝露するステップを更に有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 基板を処理するための方法であって、誘電体基板の上に層を形成するステップと、前記誘電層の上に金属窒化物層を形成するステップと、

第 1 のチャンバ内で前記金属窒化物層を、第 2 のチャンバ内で形成された活性窒素原子に曝露するステップとを有する方法。

【請求項 7】 前記金属窒化物層を形成する前に、第 3 のチャンバ内で前記誘電層を、第 4 のチャンバ内で形成された活性窒素原子に曝露するステップを更に有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記第 1 のチャンバが前記第 3 のチャンバと同じであり、前記第 2 のチャンバが前記第 4 のチャンバと同じである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】 前記誘電層が金属酸化物誘電体である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】 前記金属酸化物誘電層が、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) を備える請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 前記金属窒化物が窒化チタンである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】 熱の化学気相堆積により、半導体デバイスの誘電層の上に金属窒化物膜を形成する方法であって、

堆積チャンバ内で基板を加熱するステップと、前記堆積チャンバに金属原子のソースを提供するステップと、

予め定められた時間だけ、前記堆積チャンバに前記金属原子ソースを提供した後、前記堆積チャンバに窒素原子のソースを提供するステップと、

金属原子の前記ソースを熱分解して金属原子を提供し、窒素原子のために窒素原子の前記ソースを熱分解するステップと、前記金属原子と前記窒素原子を結合して、前記誘電層の上に金属窒化物膜を形成するス

テップとを有する方法。

【請求項 13】 前記堆積チャンバに金属原子の前記ソースを提供する前に、前記誘電体を遠隔で発生した活性窒素原子に曝露するステップを更に有する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 前記金属窒化物膜を遠隔で発生した活性窒素原子に曝露するステップを更に有する請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】 金属原子の前記ソースが四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) であり、窒素の前記ソースがアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】 前記誘電層が金属酸化物誘電体である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】 基板の上に金属窒化物膜を形成する方法であって、

堆積チャンバ内で前記基板を加熱するステップと、第 2 のチャンバ内で活性窒素原子を形成するステップと、

前記堆積チャンバに前記活性原子ラジカルを提供するステップと、前記堆積チャンバに金属原子のソースを提供するステップと、前記活性窒素原子と前記金属原子を結合させて、前記基板の上に金属窒化物膜を形成するステップとを有する方法。

【請求項 18】 前記窒素のラジカルが、マイクロ波で  $\text{N}_2$  ガスを分解することによって形成される請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】 前記窒素ラジカルが、マイクロ波でアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を分解することによって形成される請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】 金属の前記ソースが、金属有機前駆物質である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】 前記金属有機前駆物質が、TIPPT である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】 前記金属有機前駆物質が、TAETO と、TAT-DMAE とから成る群より選択される請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】 前記基板が、350～450℃の温度に加熱される請求項 17 に記載の方法。

【請求項 24】 基板の上にキャパシタを形成する方法であって、

基板の上に第 1 の電極を形成するステップと、前記第 1 の電極の上に誘電層を形成するステップと、堆積チャンバの中に前記基板を加熱するステップと、

第 2 のチャンバ内で窒素活性原子を形成するステップと、

前記堆積チャンバ内で前記誘電層を前記活性窒素原子に曝露して窒素パッシベーション誘電層を形成するステップと、

前記堆積チャンバに金属原子のソースを提供し、金属原子の前記ソースを分解して金属原子を生成するス

10

20

30

40

50

テップと、  
前記堆積チャンバ内で、前記活性窒素原子を前記金属原子と結合させて、前記窒素パッシベーション誘電層の上に金属窒化物層を形成するステップと、  
前記堆積チャンバへの金属原子の前記ソースの流入を停止するステップと、  
所定の時間、前記金属窒化物層を前記活性窒素原子に曝露するステップとを有する方法。

【請求項 25】 金属原子の前記ソースが、前記基板から熱を利用して熱分解される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】 前記基板が、350～450℃の温度に加熱される請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】 前記基板が、前記金属窒化物膜の堆積についてのアレニウスプロットにおけるスロープの領域の中の温度に加熱される請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】 前記活性窒素原子が、マイクロ波エネルギーで、N<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>とから成る群より選択されたガスを分解することにより生成される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 29】 前記誘電層が金属酸化物誘電体である請求項 24 に記載の方法。

【請求項 30】 前記金属窒化物層が、2:1 より大きなアスペクト比を有する開口の中に形成される請求項 24 に記載の方法。

【請求項 31】 基板上に窒化チタン膜を形成する方法であって、

堆積チャンバ内で前記基板を加熱するステップと、  
第2のチャンバ内で、マイクロ波により窒素含有ガスを分解することによって窒素ラジカルを生成するステップと、  
前記チャンバにチタン有機前駆物質を提供するステップと、

前記基板からの熱で、前記チタン有機前駆物質を熱分解してチタン原子を生成するステップと、前記窒素ラジカルと前記チタン原子を結合させて、前記基板上に窒化チタン(TiN)膜を形成するステップとを有する方法。

【請求項 32】 熱分解及び結合の前記ステップの間、前記基板が、350～450℃の温度に加熱される請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】 前記基板が、前記窒化チタン膜の堆積についてのアレニウスプロットにおけるスロープの領域の中の温度に加熱される請求項 31 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体処理の分野に関し、特に半導体デバイスに金属窒化物膜を統合するための方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路は、文字通り何百万ものトラン

ジスタ、キャパシタや抵抗器等のアクティブデバイスとパッシブデバイスから成り立っている。集積回路に多くの計算能力や多くの保存能力を提供するために、デバイスの高い記憶密度を提供する目的で、デバイス表面形状を小さくしあるいはスケールダウンを行う。デバイスのスケールアップを可能にする重要な機能は、キャパシタ及びゲート誘電体のための高品質で高誘電率の膜を形成する能力である。

【0003】金属酸化物(セラミック)膜は、五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)や酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)等の高誘電率の膜の必要性を満たすために提案された。プロセスによっては、キャパシタ及びゲート電極の形成に用いられるタングステン等の金属膜から金属酸化物誘電体を隔てるため、窒化チタン(TiN)や窒化タンタル(TaN)等の金属窒化物バリア層を用いる場合がある。バリア層は、キャパシタやゲート電極中の金属原子が酸素原子を金属酸化物誘電体から奪い取ってそこに空孔を発生させ高いリーク電流を誘起することを防止するために用いられる。他のプロセスでは、金属窒化物膜がキャパシタやゲート電極を形成する。しかし残念なことに、熱化学気相堆積等、金属窒化物を形成する現在の方法では、金属酸化物誘電体膜の品質を変えてしまい、製造されたデバイスの性能及び信頼性を劣化させることが、見出されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、半導体デバイスに高い誘電率の金属酸化物誘電体の上に、高品質で低抵抗の金属窒化物膜を形成するための方法及び装置が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板を処理する方法を説明する。本発明に従い、誘電層が基板上に形成される。次いでこの誘電層は第1のチャンバ内で、第2のチャンバ内で形成された活性窒素原子に曝露され、窒素パッシベーション誘電層を形成する。次いで、金属窒化物膜が、窒素パッシベーション誘電層の上に形成される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、半導体デバイスに金属窒化物膜を統合するための新規な方法及び装置を説明する。以下の記載では、特定の装置構成、プロセスパラメータ及び実施等の多数の特定の詳細が、本発明の完全な理解を提供するために示される。当業者が本発明の範囲から離れることなくここに表した詳細に代替する構成やプロセスの詳細を利用する能力があると理解される。また、不必要に本発明を曖昧にしないよう、既知の半導体処理装置及び方法についての詳述を避けた。

【0007】本発明は、半導体デバイス製造プロセスへ窒化チタン(TiN)等の金属窒化物膜を統合するための新規な方法及び装置を説明する。本発明の具体例に

よれば、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 等の高誘電率金属酸化物誘電体膜が基板の上に形成される。次いで、金属酸化物誘電体は、遠隔で発生した活性の高い窒素原子に曝露される。次に、窒化チタン等の金属窒化物膜は、窒素曝露された金属酸化物誘電体の上に形成される。金属窒化物膜は、四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) やアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 等の窒素源等金属ソースを利用する熱化学気相堆積によって形成することができる。あるいは、金属窒化物膜は遠隔で発生した活性の高い窒素原子及び金属ソースを利用するプラズマ励起化学気相堆積 (PECVD) 又は化学気相堆積によって形成することが可能である。

【0008】金属窒化物膜を堆積する前に、反応性の高い窒素原子に金属酸化物誘電体を曝露することによって、金属酸化物誘電体は、窒素原子でパッシベーションされる。窒素化合物原子で金属酸化物誘電体をパッシベーションすることにより、次のCVDプロセス中に金属原子との反応に利用できる十分な窒素が確保でき、これにより、金属原子の誘電体膜への拡散と、誘電体膜特性に生じる望まれない変質を防止する。

【0009】金属窒化物膜の形成後、この金属窒化物膜は、遠隔で発生した反応性の高い窒素原子に曝露される。反応性の高い窒素原子に金属窒化物膜を曝露することにより、金属窒化物膜に窒素が充填され、それにより、その後の膜への酸素の取込みが防止され、もし充填されなければ、 $\text{TiON}$ や $\text{TaON}$ 等の金属酸化物窒素化合物が形成されてしまうことにより、金属窒化物膜の抵抗が増大することになる。本発明の金属窒化物形成プロセスは、高密度ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) の中に、キャパシタ電極を形成するために、又はキャパシタ誘電層とキャパシタ電極の間にバリア層を形成するために、理想的に適している。更に、本発明はMOSFETデバイスのための金属窒化物ゲート電極やバリア層を形成するために用いることができる。

【0010】本発明に従って金属窒化物膜を形成する方法を、図1及び図2a~2eに関して説明していく。図1は、本発明に従って半導体デバイスに金属窒化物膜を形成するプロセスを表すフローチャートを例示する。図2a~2eは、高品質の金属窒化物膜がDRAMセルのスタックキャパシタの一部として形成される本発明の一具体例を例示する。これらの特定の詳細が、本発明の具体例を単に例示するだけのものであり、本発明を制限するものとは解釈されないということが、理解されるべきである。

【0011】本発明に従って活性の高い窒素原子を提供するために用いることができる装置300の一例が、図3a及び3bに例示される。活性原子種を提供するために用いることのできる市販の装置の一例としては、アプライドマテリアルズ社のCentura Advanced Strip Passi

vation Plus (ASP) Chamberを挙げることができる。装置300は、パッシベーション又はアニールを受ける基板が配置されるプロセスチャンバ350への活性原子種を発生して提供する遠隔プラズマジェネレータ301を有する。

【0012】遠隔プラズマジェネレータ301は、マイクロ波ソースによりマイクロ波を発生させるマグネトロン302を有する。マグネトロン302は、最高10,000ワットの、2.5GHzのマイクロ波エネルギーを発生させることができることが好ましい。

【0013】必要な電力の量がアニールチャンバ350のサイズに依存 (比例) している点に注意すべきである。300mmのウェハの処理に用いるアニールチャンバに対しては、10,000ワットで十分である。ここでは装置300の中にプラズマを発生させるためにマイクロ波ソースを用いているが、高周波 (RF) 等の他のエネルギー源を用いてもよい。

【0014】マグネトロン302は、アイソレータ及びインピーダンス整合のために提供される擬似負荷304に結合される。反射電力がマグネトロンのヘッドへ行かないように、擬似負荷は反射電力を吸収する。アイソレータ及び擬似負荷304は、導波管306に結合され、そしてこれは、マイクロ波エネルギーをオートチューナー308に伝送する。オートチューナー308は、電源に向けられるマイクロ波エネルギーの反射電力を減らすため、3つのステッパモーターで駆動されるインピーダンス整合スタブを用いたインピーダンス整合ヘッドと別個の検出部モジュールとから成る。オートチューナー308により、マイクロ波アプリケーションキャビティ (またはチャンバ) 310の中心にマイクロ波エネルギーを集束することによって、アプリケーションキャビティ310に供給されるアニールガスがエネルギーを吸収するようにする。オートチューナーが好ましいが、マニュアルのチューナーを使用してもよい。

【0015】アプリケーション310はマグネトロン302から受け取られるマイクロ波エネルギーを用い、アプリケーション310内に配置されるクォーツプラズマ管を通して流下する際に、アニールガスからプラズマを形成する。活性原子種を発生させるために用いられる、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{N}_2$ と $\text{NH}_3$ 等 (これらに限定されない) のアニールガスのタンク等のソース312が、マイクロ波アプリケーション310に結合される。さらに、アルゴン (Ar) やヘリウム (He) 等の不活性ガスのソースが、アプリケーション310に結合されていてもよい。プレファイア水銀ランプを用いて、プラズマ管に紫外光を放射して、部分的に処理ガスをイオン化することができ、これにより、マイクロ波エネルギーのプラズマ点火を容易にすることができる。

【0016】マグネトロン302からのマイクロ波エネルギーは、アニールガスを本質的に3成分から成るプラズ

マに変え、即ちイオン化ないし荷電原子（ラジカル）、活性（反応性）原子種及び非解離アニールガスの3成分である。たとえば、アニールガスが $O_2$ の場合は、マイクロ波エネルギーは $O_2$ ガスを分解して、酸素ラジカル、反応性の酸素原子、そして $O_2$ 分子として残る若干のアニールガスにする。アニールガスが $N_2$ の場合は、マイクロ波は $N_2$ ガスを分解して、窒素ラジカル、反応性の窒素原子、そして $N_2$ 分子として残存する若干のアニールガスにする。反応性の酸素原子や反応性の窒素原子等の反応性の原子種は、荷電ないしイオン化していないが、大きなエネルギーを有する原子である。反応性の原子種が大きなエネルギーを有しているため、それらは反応性が高い状態にあり、そのためこれらは誘電体膜と容易に反応して、空孔を充填し、あるいは膜や基板をパッシベーションする。原子種はアニールチャンバ350内に流入するときには大きなエネルギーが与えられているため、アニールガスを活性化するためにチャンバ350内に高温は必要でない。

【0017】アプリケーション310は、チャンバ350のリッドにボルト締めにより止められる。高密度化プラズマ混合物は、導管314を介してチャンバ350内に流下する。プラズマが導管314を通して流入する際、イオン化原子はチャンバ350に達する前に電氣的に中性になり、反応性の高い原子種になる。このように、電氣的に中性の反応性の高い原子種だけが、チャンバ350内に流入する。処理ガスはこの時点で反応性が高いが、この混合ガスはもはや、基板や基板に形成されるトランジスタ等の電気デバイスにダメージを与えることはない。活性原子種はアニールされる基板が配置されるチャンバ350とは別個又は遠隔である位置（チャンバ310）で発生するため、活性原子種は「遠隔で発生した」と言うことができる。

【0018】図3bに示すように、装置300のチャンバ350は、チャンバ350内でウエハないし基板351のフェースアップを支えるためのウエハ支持体352を有している。ウエハ支持体352は、アルミニウムチャック354を有してもよい。チャンバ350は、複数（14個）のクォーツタングステンハロゲンランプ358から送られる赤外線透過するクォーツウィンドウ356を有している。処理中、プロセスチャンバの下で直接に装着されるランプは、放射によりチャックを加熱し、そしてこれは次に、伝導によりウエハを加熱する。閉ループ温度制御システムにより、基板ないしウエハの温度を、チャック内に装備された熱電対を用いて感知する。この温度制御システムは、ランプ358の強度を変えることによってウエハの温度を調整する。ここではウエハを加熱するための熱源としてランプが示されているが、抵抗ヒータ等の他の熱源を用いてもよい。ポンプ等の真空ソース360が排気出口362に結合され、チャンバ圧力を制御してガス副生成物を除去する。シャ

ワーヘッド又はガス散布プレート364が、ウエハの真上に装備される。シャワーヘッド364は、それらがガス入口366を通して流入する際にウエハ上に均一に活性原子種を散布するため、そこに形成される複数のホールを有する3枚のクォーツ板から成る。

【0019】本発明の一具体例では、チャンバ350は、化学気相堆積（CVD）によって膜を堆積するために用いられる堆積ガスを受けるための構成を有している。この方法では、膜の堆積に用いられると同じチャンバ内で、膜を活性の高い原子種に曝露することができ、あるいは、堆積の際に膜をアニールすることができる。更にチャンバ350は、ハニカムソースを有するアプライドマテリアルズ社のPolyCentura枚葉式化学気相堆積リアクタ又はアプライドマテリアルズ社のRTP Centura等の熱リアクターであってもよく、そしてこれらの各々は、遠隔プラズマジェネレータ301から活性原子種を受け取る構成を有している。本発明の一具体例では、装置300は、化学気相堆積（CVD）チャンバと、ロードロックと、ロボットアームを有する移送チャンバとを、他のチャンバと共に有するクラスタツールの一部である。クラスタツールの形態で移送チャンバの周りに様々なチャンバを構成することにより、ウエハや基板を雰囲気酸素に曝露することなくクラスタツールの様々なチャンバの間で移送することが可能になる。

【0020】本発明に従って誘電体及びメタル窒化物膜を形成するために、基板が提供される。本発明の目的では、基板は、誘電体及びメタル窒化物膜が本発明に従って自身の上に堆積される材料である。基板は、シリコン基板やガリウム砒素基板等の半導体製品の製造に用いられる基板や、フラットパネルディスプレイの製造に用いられる基板や、他の目的のために用いられる他の基板であってもよい。

【0021】本発明の一具体例では、基板は、図2aに示す基板200等の、ダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）セルの製造に用いられる基板であってもよい。基板200は、そこに形成されるドープ領域202及びその上に形成されるパターン中間層誘電体204を有する既知のシリコンエピタキシャル基板201を有している。底部キャパシタ電極206は、拡散領域202に接触してILD204の上に形成される。底部キャパシタ電極206は、シランと $H_2$ を備える反応性のガスを利用する化学気相堆積（CVD）によりポリシリコン層をブランケット堆積し、次いで既知のフォトリソグラフィ及びエッチング技術によりこのブランケット堆積された材料をパターンニングして電極にする技術等、任意の既知の技術によって形成することが可能である。

【0022】また底部電極206は、半球粒状ポリシリコン（HSG）にし「ラフポリ」電極等（これに限定されない）のたのタイプのキャパシタ電極や、タングステン等のメタル電極であってもよい。更に、この技術分野

において既知であるが、シリコン基板 201 は所望の場合、底部電極 206 として作用することもできる。

【0023】フローチャート 100 のブロック 102 に示されるように、本発明の第 1 のステップは、図 2a に示すように、基板 200 の上に誘電層 208 を形成する。本発明の一具体例では、高誘電率誘電体膜 208 は、図 2a に示すように、基板 200 の ILD 204 及び底部電極 206 の上に、ブランケット堆積される。本発明の具体例では、誘電体膜は、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) や酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 等 (これに限定されない) の金属酸化物誘電体膜である。別の具体例では、誘電層 208 はチタンでドーピングされた五酸化タンタル膜である。別の具体例では、誘電層 208 は、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  スタック誘電体膜等 (これに限定されない) の、多数の異なる誘電体膜を備えるコンポジット誘電体膜である。更に、また別の具体例では、誘電層 208 は、バリウムチタン酸ストロンチウム (BST) や鉛ジルコニウムチタン酸塩 (PZT) 等の圧電性誘電体であり、あるいは強誘電体である。

【0024】基板 201 等の基板の上に金属酸化物誘電層 208 を形成するため、基板を加熱装置 300 のチャンバ 350 等の熱チャンバ内に配置してもよい。次いで、チャンバ内の圧力をポンプにより所望の堆積チャンバまで下げ (減じた) ながら、基板を所望の堆積温度に加熱する。金属ソースと酸素ソースを含む反応物ガスが、チャンバに次いで供給され、そこでは、これらは熱により分解した後結合し、誘電層を形成する。

【0025】熱化学気相堆積によって五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 誘電体膜をブランケット堆積するため、基板を 300~500℃の堆積温度に加熱しチャンバを 0.5~10 トールの堆積圧力に維持しつつ、 $\text{TAETO}$  [ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ] 及び  $\text{TAT-DMAE}$  [ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ] 等 (これらに限定されない) のタンタルのソースと、 $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2\text{O}$  等の酸素のソースを有する堆積ガス混合物を堆積チャンバに供給してもよい。加熱された基板上に堆積ガスの流入させることにより、有機金属  $\text{Ta}$  含有前駆体を熱分解し、次いで五酸化タンタル膜を堆積する。一具体例では、 $\text{TAETO}$  または  $\text{TAT-DMAE}$  を毎分 10~50 ミリグラムの流量でチャンバに供給しながら、 $\text{O}_2$  又は  $\text{N}_2\text{O}$  を 0.3~1.0 s l m の流量でチャンバに供給する  $\text{TAETO}$  及び  $\text{TAT-DMAE}$  を、直接液体注入により提供してもよく、あるいは堆積チャンバに入る前にバブラで気化してもよい。 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  や  $\text{He}$  等のキャリアガスを 0.5~2.0 s l m の流量で用いることにより、気化された  $\text{TAETO}$  又は  $\text{TAT-DMAE}$  液体を堆積チャンバに輸送することができる。誘電体膜 208 が所望の厚さに形成されるまで、堆積が継続される。50~200 Å の厚さを有する五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 誘電体膜が、適切なキャパシタ誘電体を提供す

る。

【0026】酸素ガス  $\text{O}_2$  とは対照的に、亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を酸化剤 (酸素のソース) として使用することにより、堆積中に堆積された五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 誘電体膜の電気的性質を改良することが見出された。 $\text{O}_2$  とは対照的に、 $\text{N}_2\text{O}$  の使用により、リーク電流を低減し、製造されたキャパシタのキャパシタンスを高めることが見出された。酸化剤としての  $\text{N}_2\text{O}$  を有することにより、成長中の膜からの炭素の除去に役立ち、そしてそれは、膜の品質の改良に役立つ。

【0027】本発明の具体例では、誘電層 208 はチタン ( $\text{Ti}$ ) でドーピングされた五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 膜である。チタンドーピング五酸化タンタル膜は、先に述べたように五酸化タンタル膜を形成する間、プロセスチャンバに  $\text{TIPT}$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ti}$ ) 等 (これに限定されない) のチタンソースを提供して熱化学気相堆積を行うことにより、形成することができる。イソプロピルアルコール (IPA) 等の適切な溶媒でおおよそ 50% に希釈された  $\text{TIPT}$  を、直接の液体注入によりあるいはバブラ及び  $\text{N}_2$  等のキャリアガスの使用により供給することができる。5~20 mg/分の流量の希釈  $\text{TIPT}$  を用いることにより、20~40 の誘電率及び 5~20 原子パーセントのチタンドーピング密度を有する五酸化タンタル膜が生成する。正確な  $\text{Ti}$  ドーピング密度は、チタンソースの流量に対するタンタルソースの流量を変えることによって制御することができる。チタン原子でドーピングされた五酸化タンタル膜の方がノンドーピングの五酸化タンタル膜より高い誘電率を示すことは理解されよう。

【0028】金属酸化物誘電体を堆積した後、膜の中の空孔を充填して堆積膜の全ての品質を向上するため、酸素を有する雰囲気にて誘電体をアニールすることが必要となるだろう。本発明の具体例では、金属酸化物誘電体膜 208 は、アニールしようとする基板が配置されるチャンバ (350) から遠隔であるチャンバ (310) の中で形成される活性の高い酸素原子のアニールされる。活性の高い酸素原子の形成は、チャンバ 310 へ  $\text{O}_2$  又は  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを流入し、マイクロ波でこのガスを次いで分解することによって、行うことが可能である。金属酸化物誘電体は、基板 200 を 300~400℃の温度に加熱し、チャンバ 350 を約 2 トールの圧力とし、チャンバ 350 に活性酸素原子を 30~120 秒間流入させることによって、十分にアニールすることができる。

【0029】本発明の他の具体例では、誘電層 208 は必ずしも金属酸化物誘電層である必要はなく、二酸化珪素やオキシ窒化ケイ素等のシリコン酸化物誘電体や、 $\text{ONO}$  と  $\text{NO}$  等の酸化物窒化物膜や、窒化酸化物であってもよい。このような酸化物の製造は周知であり、これはゲート誘電体層やキャパシタ誘電体の製造に用いることができる。例えば、低温二酸化ケイ素膜は、 $\text{TEOS}$

等のシリコンソース及び酸素 $O_2$ ガスを利用する化学気相堆積によって形成することができる。

【0030】次に、ブロック104に示され図2bの中に例示されるように、誘電層208は、金属窒化物膜を堆積する前に遠隔の反応性の高い窒素210の原子によりパッシベーションされる。金属酸化物誘電体208のパッシベーションは、チャンバ350に基板200を配置し、次いで遠隔プラズマジェネレータ300の解離チャンバ310内で $N_2$ や $NH_3$ 等（これらに限定されない）の窒素含有ガスを分解することにより形成される反応性の高い窒素原子210に基板200を曝露することによって、行うことができる。遠隔で発生した活性窒素原子に基板200を曝露することにより、窒素原子で誘電体膜208をパッシベーションする。活性窒素原子で誘電体膜208をパッシベーションすることにより、次の金属窒化物堆積ステップの間に提供される金属原子が、誘電体膜中に拡散して膜特性の非制御的変質作用を引き起こすことを防止する。

【0031】例えば、窒化チタン( $TiN$ )膜を五酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )誘電体膜の上に形成しようとする場合、誘電体膜が反応性の窒素原子で最初にパッシベーションされないならば、チタンが五酸化タンタル膜に拡散してしまい膜の電気的性質に影響が及んだ酸化チタン化合物が形成されてしまう場合がある。活性窒素原子210で誘電体膜208を最初にパッシベーションすることにより、金属原子と反応するための窒素が利用可能になり、それにより、金属原子が誘電体膜に拡散し膜特性の望まれていない変質作用を引き起こすことを防止する。

【0032】誘電体膜208のパッシベーションは、基板200を350～450℃の温度に加熱しチャンバ350を10トール未満の圧力に維持しながら、基板200を活性の高い窒素原子に10～60秒間曝露することによって、十分にパッシベーションを行うことが可能である。反応性の窒素原子は、1～5slmの $N_2$ 又は $NH_3$ ガスをアプリケーション310に供給し、このガスをマイクロ波又はRFにより分解することによって生成することができる。

【0033】次に、フローチャート100のブロック108の中に示され図2cに示されるように、金属窒化物膜212が、窒素パッシベーション誘電体膜208の上に形成される。

【0034】本発明の一具体例では、金属窒化物膜212は、熱化学気相堆積によって形成される窒化チタンである。基板200を550～680℃の温度に加熱しつつ、堆積チャンバ350に四塩化チタン( $TiCl_4$ )及びアンモニア( $NH_3$ )を提供することによって、窒化チタン膜を誘電層208上に、熱化学気相堆積で形成することができる。 $TiCl_4$ は、直接の液体注入により、あるいはバブラの使用により、堆積チャンバ

350内に供給することが可能である。基板200からの熱によって、四塩化チタン( $TiCl_4$ )を分解してチタン原子を提供し、また、アンモニア( $NH_3$ )を分解して窒素原子を提供する。そして、窒素原子とチタン原子が結合して、窒化チタン膜を形成する。

【0035】本発明の好ましい具体例では、チャンバ350へのアンモニア( $NH_3$ )の流入を開始する前に、 $TiCl_4$ がチャンバ350内に供給される。これにより、基板200はチタンリッチになり、また、アンモニアがチャンバ内に流入する際にこれと反応する十分なチタンを利用することが可能である。アンモニア( $NH_3$ )がチャンバ内に流入すれば、窒素と、 $NH$ 分子と、水素原子に分解される。水素原子が金属酸化物誘電体と反応することができる場合は、金属酸化物誘電体が高リークを有するようになる原因となる金属( $Ta$ )への金属酸化物( $Ta_2O_5$ )を減らすことができる。

【0036】アンモニア( $NH_3$ )の流入を開始する前に基板200をチタンで飽和させることによって、窒化チタン化合物が直に形成され、水素が金属酸化物誘電体を低減することが防止される。

【0037】本発明の別の具体例に従って金属窒化物膜を堆積するため、 $TiPT(C_{12}H_{26}O_4Ti)$ 、 $TAEtO[Ta(OC_2H_5)_5]$ 、 $TAT-DMAE[Ta(OC_2H_5)_4(OCHCH_2N(CH_3)_2)]$ 等（これらに限定されない）の金属有機前駆物質等の金属原子のソースを、解離チャンバ310内で形成された活性の高い窒素原子と一緒に、堆積チャンバ350に供給する。基板200からの熱によって、金属有機前駆物質を分解して金属原子を提供し、これは活性の高い窒素原子と結合して、金属窒化物膜212を形成する。基板の堆積温度は、プラズマ励起や光子励起等の付加的な分解ソースを使用せずに、熱により金属ソースを分解するに十分でなければならない。

【0038】本発明の具体例では、堆積温度（基板の温度）は、金属窒化物膜のアレニウスプロットについての「スロープ」の領域にあるように選択される。例えば、図4は金属窒化物膜についてのアレニウスプロットを例示し、ここでは、膜の堆積速度が堆積温度の逆数( $1/T$ )に対してプロットされる。

【0039】図4に示すように、 $T_s$ より高い堆積温度に対して堆積速度は一定であり、 $T_s$ よりも低い温度（即ちプロットのスロープ部分402）について、堆積速度は、堆積温度の減少と共に降下する。「スロープ領域」の中の堆積温度で運転することにより、活性の高い窒素原子と金属は直ちに反応しない。堆積温度を下げ及び反応を遅くすることによって、金属原子は、反応性の高い窒素原子で反応する前に、高アスペクト比開口に移動することができる。この方法では、2:1より高いアスペクト比、そして更には5:1もの高アスペク

ト比の開口でも、メタル窒化物膜で確実に充填することができる。

【0040】窒化チタン (TiN) 膜の形成は、チャンバ310内で発生した活性窒素原子を1~5 s l mの流量で堆積チャンバ350に供給しつつ、基板を350~450℃の堆積温度に加熱し堆積チャンバの圧力を1~5 トールにして、5~100ミリグラム/分の流量で堆積チャンバ250にTiPT (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Ti) 等

(これに限定されない) のチタン有機前駆物質を流入することにより、行うことができる。活性窒素原子は、1~5 s l mのN<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>をチャンバ310に供給し、このガスをマイクロ波又はRFにより分解することによって、発生させることができる。チタン有機前駆物質は、直接の液体注入により、あるいはバブラの使用により、チャンバ13内に供給することができる。この条件により、10~110オングストローム/分の速度で、高アスペクト比開口の中に、均一且つ共形の窒化チタン膜を生成することができる。

【0041】窒化タンタル膜の形成は、活性窒素原子を1~5 s l mの流量で堆積チャンバ350に供給しながら、基板を350~500℃の堆積温度に加熱し堆積チャンバ圧力を1~5 トールにしつつ、TAETO [Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>] やTAT-DMAE [Ta (OCHCH<sub>2</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] 等 (これに限定されない) のタンタル有機前駆物質を、10~50 mg/minの流量で堆積チャンバ350に流入させることによって、行うことが可能である。活性窒素原子は、1~5 s l mのN<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>をチャンバ310に供給し、このガスをマイクロ波で分解することにより発生させることができる。タンタル有機前駆物質は、直接の液体注入により、あるいはバブラの使用により、チャンバ350内に供給することができる。

【0042】本発明のプレ窒素パッシベーションステップを利用すれば、窒素パッシベーションステップから活性窒素原子の供給を継続しつつ、チャンバ350へのメタル前駆体の流入を開始するだけで、メタル窒化物膜の堆積の開始ができることは理解されよう。

【0043】十分に厚いメタル窒化物膜212が堆積された後で、堆積を停止する。本発明の具体例では、メタル窒化物膜212は、30~100 Åの厚さに形成される。本発明の好ましい具体例では、ブロック110に示され図2 dに例示されるように、メタル窒化物膜の形成の後、メタル窒化物膜は遠隔で発生した活性窒素原子に曝露される。メタル窒化物膜212を活性窒素原子214に曝露することによって、窒素原子がメタル窒化物膜212に充填される。メタル窒化物膜に窒素原子を充填することにより、TiON及びTaON等のメタル酸化物化合物の取込みによるメタル窒化物膜の抵抗の増加に結びつく酸素とメタル原子 (例えばTi又はTa) の反応を防止する。

【0044】基板を350~450℃の温度に加熱し、活性窒素原子を1~5 s l mの流量で10~60秒間堆積チャンバ350に供給することにより、メタル窒化物膜は窒素原子で充填される。

【0045】活性窒素原子は、1~5 s l mのN<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>をチャンバ310へ供給し、このガスをマイクロ波又はRFにより分解することにより、発生させることができる。

【0046】本発明の次のステップは、フローチャート200のブロック210に示されるように、デバイスの処理を完了することである。例えば、図2 eに示すように、頂部キャパシタ電極216を、所望の場合にメタル窒化物層212の上に形成することができる。メタル窒化物バリア層212の上に、タングステン等のメタル膜をブランケット堆積するステップと、既知のフォトリソグラフィー及びエッチング技術を用いて電極膜、メタル窒化物膜212及び誘電層208をパターンニングするステップを含む既存の科学技術を用いて、頂部電極216を形成することができる。五酸化タンタル等のメタル酸化物誘電体膜208とキャパシタ電極216との間にメタル窒化物バリア212を使用することが望ましく、何故なら、キャパシタ電極216からのメタルがメタル酸化物誘電体208から酸素分子を引き離し荷電空孔を形成する事 (これは高いリーク電流を引き起こし得る) を防止するからである。

【0047】ここまで本発明をDRAMセルのスタックキャパシタの製造に関して説明してきたが、メタル酸化物半導体デバイス及びバイポーラ形デバイス等の他の半導体デバイスの製造に本発明を用いるいは本発明をこれと統合することが可能であることは理解されよう。例えば、MOSデバイスの製造において、メタル酸化物誘電体等の高誘電率膜を、半導体層基板のドーパシリンコエピタキシャル層の上に形成していてもよい。メタル酸化物誘電体は次いで、活性の高い遠隔で発生した (反応性の) 窒素原子に曝露されるだろう。次いでTiNやTa<sub>2</sub>N等のメタル窒化物膜が、窒素化合物に曝露されたメタル酸化物誘電体の上にブランケット堆積されるだろう。次にメタル窒化物膜は、窒素原子をメタル窒化物膜に充填するため、活性の高い (反応性の) 窒素原子に曝露されるだろう。メタル窒化物膜はそれ自身で、ゲート電極を提供し、あるいは、メタル酸化物誘電体とタングステン等の金属ゲート電極や結晶性のシリコン等のシリコンゲート電極との間のバリアを提供する。メタル酸化物誘電体、メタル窒化物膜その他の任意のゲート材料をその後堆積し、次いで既知のフォトリソグラフィー技術やエッチング技術により、ゲート電極にパターンニングすることができる。次いで、標準の処理を用いて、ゲート電極の対向する両側に、ソース/ドレイン領域 (及び所望の場合LDD領域も) を形成してもよい。

【0048】半導体デバイスへメタル窒化物膜を統合す

るための新規な方法及び装置を説明してきた。ここまで本発明の説明は、特定の装置及び特定の処理（キャパシタ電極の形成）に関して説明してきたが、ここに説明された詳細は制限のためのものではなく、むしろ例示的であると理解されるべきであり、添付の請求の範囲により本発明の範囲が決められるべきである。

【0049】このように、半導体デバイスへ金属窒化物膜を統合するための新規な方法及び装置を説明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に従って半導体デバイスに金属窒化物膜を形成するプロセスを例示するフローチャートである。

【図2】図2 a は、基板上的誘電体膜の形成を示す横断面図であり、図2 b は、図2 a の基板上的誘電体の窒素パッシベーションを示す横断面図であり、図2 c は、図

2 b の基板上的金属窒化物の形成を示す横断面図であり、図2 d は、反応性の高い窒素原子に曝露される図2 c の基板を示す横断面図であり、図2 e は、図2 d の基板の更なる処理を示す横断面図である。

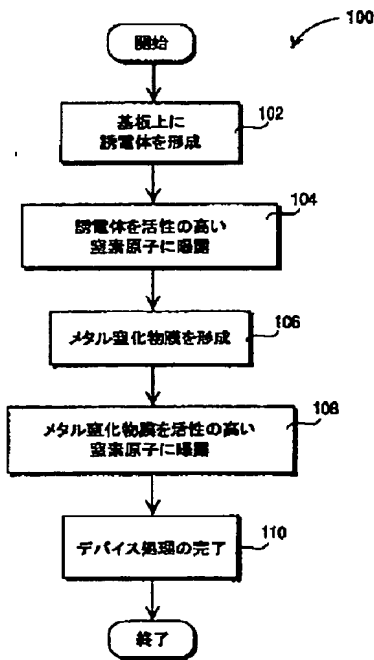
【図3】図3 a は、本発明に従って金属酸化物誘電体膜上に金属窒化物膜を形成するために利用できる装置の図であり、図3 b は、図3 a の装置に用いることができるチャンバの図である。

【図4】図4は、堆積速度が、金属窒化物膜の形成のための堆積温度の逆数に対して変化する様子を表すアレニウスプロットである。

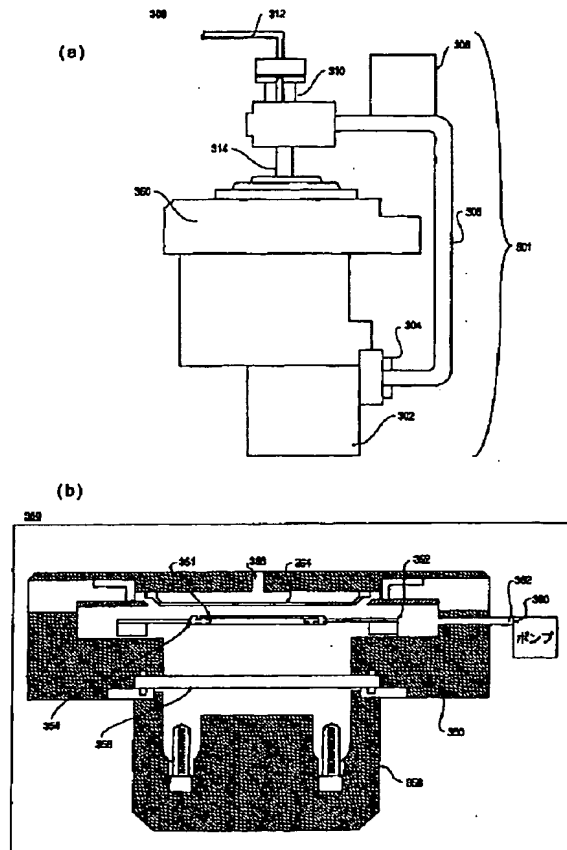
【符号の説明】

300…装置、301…遠隔プラズマジェネレータ、350…プロセスチャンバ。

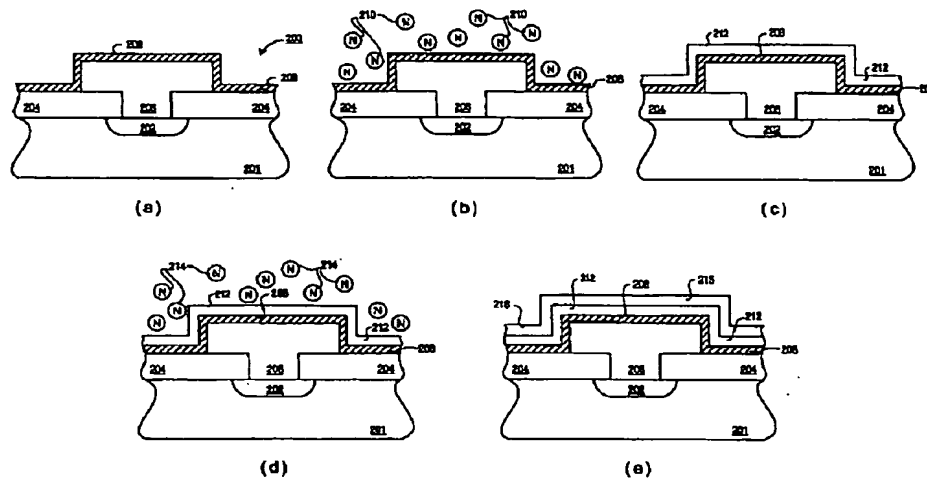
【図1】



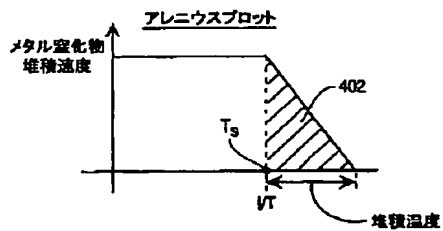
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
H01L 21/285識別記号  
30127/108  
21/8242  
29/43  
29/78FI  
H01L 21/285

テーマコード(参考)

C  
301R  
621A  
G  
301G(72) 発明者 プラヴィン ナルワンカル  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
サニーヴェイル、ウェイヴァリー スト  
リート 392(72) 発明者 タルガット サヒン  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
クパティノ、チャドウィック プレイス  
1110

## 【外国語明細書】

## 1 Title of Invention

**A METHOD AND APPARATUS FOR INTEGRATING A METAL NITRIDE  
FILM IN A SEMICONDUCTOR DEVICE**

## 2 Claims

1. A method of processing a substrate, said method comprising the steps of:  
forming a dielectric layer on a substrate;  
exposing said dielectric layer in a first chamber to activated nitrogen atoms formed  
in a second chamber to form a nitrogen passivated dielectric layer; and  
forming a metal nitride layer on said nitrogen passivated dielectric layer.
2. The method of claim 1 wherein said dielectric layer is a metal oxide  
dielectric.
3. The method of claim 2 wherein said metal oxide dielectric layer comprises  
tantalum pentaoxide ( $\text{TaO}_5$ ).
4. The method of claim 1 wherein said metal nitride is titanium nitride.
5. The method of claim 1 further comprising the step of after forming said  
metal-nitride layer, exposing said metal-nitride layer to activated nitrogen atoms.
6. A method of processing a substrate, said method comprising a  
step of:  
forming a dielectric layer on a substrate;  
forming a metal nitride layer on said dielectric layer;  
exposing said metal nitride layer in a first chamber to activated nitrogen atoms  
formed in a second chamber.

7. The method of claim 6 further comprising the step of prior to forming said metal nitride layer, exposing said dielectric layer in the third chamber to activated nitrogen atoms formed in a fourth chamber.

8. A method of claim 6 wherein said first chamber is the same as said third chamber and wherein said second chamber is the same as fourth chamber.

9. The method of claim 6 wherein said dielectric layer is a metal oxide dielectric.

10. The method of claim 9 wherein said metal oxide dielectric layer comprises tantalum pentaoxide ( $\text{TaO}_5$ ).

11. The method of claim 6 wherein said metal nitride is titanium nitride.

12. A method of forming a metal nitride film by thermal chemical vapor deposition on a dielectric layer of a semiconductor device, method comprising the steps of:

heating a substrate in a deposition chamber;

providing a source of metal atoms into said deposition chamber;

after providing said source of metal atoms into said deposition \_\_\_\_\_

chamber for a predetermined period of time, providing a source of nitrogen atoms into said deposition chamber;

thermally disassociating said source of metal atoms to provide metal atoms and thermally disassociating said source of nitrogen atoms for nitrogen atoms; and

combining said nitrogen atoms with said metal atoms to form a metal nitride film on said dielectric layer.

13. The method of claim 12 further comprising the step of prior to providing said source of metal atoms into said deposition chamber, exposing said dielectric to remotely generated activated nitrogen atoms.

14. The method of claim 12 further comprising the step of:  
exposing said metal nitride film to remotely generated, activated nitrogen atoms.

15. The method of claim 12 wherein said source in metal atoms is titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) and said source of nitrogen is ammonia ( $\text{NH}_3$ ).

16. The method of claim 12 wherein said dielectric layer is a metal oxide dielectric.

17. A method of forming a metal-nitride film on a substrate, said method comprising the steps of:  
heating said substrate in a deposition chamber;  
forming activated nitrogen atoms in a second chamber;  
providing said activated atoms radicals into said deposition chamber;  
providing a source of metal atoms into said deposition chamber; and  
combining said activated nitrogen atoms and said metal atoms to form a metal-nitride film on said substrate.

18. The method of claim 1 wherein said nitrogen radicals are formed by decomposing  $N_2$  gas with microwaves.
19. The method of claim 17 wherein said nitrogen radicals are formed by decomposing ammonia ( $NH_3$ ) with microwaves.
20. The method of claim 17 wherein said source of metal is a metal organic precursor.
21. The method of claim 20 wherein said metal organic precursor is TIPT.
22. The method of claim 17 wherein said metal organic precursor is selected from the group consisting of TAETO and TATDME.
23. The method of claim 1 wherein said substrate is heated to a temperature of between 350-450°C.
24. A method of forming a capacitor on a substrate, said method comprising the steps of:
  - forming a first electrode on a substrate;
  - forming a dielectric layer on said first electrode;
  - heating said substrate in a deposition chamber;
  - forming nitrogen activated atoms in a second chamber;
  - exposing said dielectric layer to said activated nitrogen atoms in said deposition chamber to form a nitrogen passivated dielectric layer;
  - providing a source of metal atoms into said deposition chamber and disassociating said source of metal atoms into said metal atoms;

combining said metal atoms with said activated nitrogen atoms in said deposition chamber to form a metal-nitride layer on said nitrogen passivated dielectric layer;

stopping the flow of said source of metal atoms into said deposition chamber, and exposing said metal-nitride layer to said activated nitrogen atoms for a period of time.

25. The method of claim 24 wherein said source of metal atoms is thermally disassociated utilizing heat from said substrate.

26. The method of claim 25 wherein said substrate is heated to a temperature of between 350-450°C.

27. The method of claim 25 wherein said substrate is heated to a temperature in the region of slope for the Arrhenius PLOT for depositing said metal nitride film.

28. The method of claim 24 wherein said activated nitrogen atoms are formed by disassociating a gas selected from the group consisting of N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, with microwave energy.

29. The method of claim 24 wherein said dielectric layer is a metal oxide dielectric.

30. The method of claim 24 wherein said metal nitride layer is formed in an opening having an aspect ratio greater than 2:1.

31. A method of forming a titanium nitride film on a substrate, said method comprising the steps of:

heating said substrate in a deposition chamber;

forming nitrogen radicals in a second chamber by disassociating a nitrogen containing gas with microwaves;  
providing a titanium organic precursor into said chamber;  
thermally disassociating said titanium organic precursor to form titanium atoms with heat from said substrate; and  
combining said nitrogen radicals and said titanium atoms to form a titanium nitride (TiN) film on said substrate.

32. The method of claim 31 wherein said substrate is heated to a temperature of between 350-450°C during said thermally disassociating and combining steps.

33. The method of claim 31 wherein said substrate is heated to a temperature in the region of slope for the Arrhenius plot for depositing said titanium nitride film.

### 3 Detailed Description of Invention

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### 1. FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to the field of semiconductor processing and more specifically to a method and apparatus for integrating a metal-nitride film in a semiconductor device.

### 2. DISCUSSION OF RELATED ART

Integrated circuits are made up of literally millions of active and passive devices such as transistors, capacitors and resistors. In order to provide more computational power and/or more storage capability in an integrated circuit, device features are reduced or scaled down in order to provide higher packing density of devices. An important feature to enable scaling of devices is the ability to form high quality, high dielectric constant films for capacitor and gate dielectrics.

Metal-oxides (ceramics) films, such as tantalum pentaoxide ( $\text{TaO}_5$ ) and titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) have been proposed to fill the need for high dielectric constant films. In some processes, metal nitride barrier layers such as titanium-nitride ( $\text{TiN}$ ) and tantalum-nitride ( $\text{TaN}$ ) are used to separate metal oxide dielectrics from metals films, such as tungsten, used to form capacitors and gate electrodes. A barrier layer is used to prevent metal atoms in the capacitor or gate electrode from stealing oxygen atoms from the metal oxide dielectric and causing vacancies therein which can lead to high leakage currents. In other processes metal nitride films form capacitor or gate electrode. Unfortunately, however, present methods of forming metal nitrides, such as thermal chemical vapor deposition, have been found to alter metal-oxide dielectric film qualities and lead to a degradation in performance and reliability of the fabricated devices.

---

Thus, what is desired is a method and for forming a high quality low resistance metal-nitride film onto a high dielectric constant metal oxide dielectric in a semiconductor device.

### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention describes a method of processing a substrate. According to the present invention a dielectric layer is formed on the substrate. The dielectric layer is then exposed in a first chamber to activated nitrogen atoms formed in a second chamber to form a nitrogen passivated dielectric layer. A metal nitride film is then formed on the nitrogen passivated dielectric layer.

### DETAILED DESCRIPTION OF THE PRESENT INVENTION

The present invention describes a novel method and apparatus for integrating a metal-nitride film into a semiconductor device. In the following description numerous specific details such as specific equipment configurations, process parameters and implementations are set forth in order to provide a thorough understanding of the present invention. One skilled in the art will appreciate the ability to use alternative configurations and process details to the disclosed specifics without departing from the scope of the present invention. In other instances, well known semiconductor processing equipment and methodology have not been described in detail in order to not unnecessarily obscure the present invention.

The present invention describes a novel method and apparatus for integrating a metal-nitride film, such as titanium nitride (TiN), into a semiconductor device fabrication process. According to an embodiment of the present invention, a high dielectric constant metal-oxide dielectric film, such as tantalum pentaoxide (TaO<sub>5</sub>), is formed over a substrate. The metal-oxide dielectric is then exposed to remotely generated highly activated nitrogen atoms. A metal nitride film, such as titanium nitride, is then formed over the nitrogen exposed metal-oxide dielectric. The metal-nitride film can be formed by thermal chemical vapor deposition utilizing a metal source, such as titanium tetrochloride (TiCl<sub>4</sub>), and a nitrogen source, such as ammonia (NH<sub>3</sub>). Alternatively, the metal nitride film can be formed by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) or chemical vapor deposition utilizing remotely generated highly activated nitrogen atoms and a metal source.

By exposing the metal oxide dielectric to highly reactive nitrogen atoms prior to depositing the metal nitride film, the metal oxide dielectric becomes passivated with nitrogen atoms. Passivating the metal oxide dielectric with nitride atoms ensures that there is sufficient nitrogen available to react with the metal atoms during the subsequent

CVD process and thereby prevent metal atoms from diffusing into the dielectric film and causing undesired alterations of the dielectric film properties.

After the formation of the metal nitride film, the metal nitride film is exposed to remotely generated highly reactive nitrogen atoms. By exposing the metal nitride film to highly reactive nitrogen atoms, nitrogen is stuffed into the metal nitride film thereby preventing subsequent incorporation of oxygen into the film which otherwise could increase the resistance of the metal nitride film by forming metal oxide nitrogen compounds such as TiON and TaON. The metal-nitride formation process of the present invention is ideally suited for forming a capacitor electrode or for forming barrier layer between a capacitor dielectric layer and a capacitor electrode in a high density dynamic random access memory (DRAM). Additionally, the present invention can be used to form metal nitride gate electrodes or barrier layers for MOSFET devices.

A method of forming a metal-nitride film in accordance with the present invention will now be described in reference to Figure 1 and Figures 2a-2e. Figure 1 illustrates a flow chart which depicts a process of forming a metal-nitride film in a semiconductor device in accordance with the present invention. Figure 2a-2e illustrate an embodiment of the present invention where a high quality metal-nitride film is formed as part of a stacked capacitor of a DRAM cell. It is to be appreciated that these specific details are only illustrative of an embodiment of the present invention and are not to be taken as limiting to the present invention.

An example of an apparatus 300 which can be used to provide highly activated nitrogen atoms in accordance with the present invention is illustrated in Figures 3a and 3b. An example of a commercially available apparatus which can be used to provide active atomic species is the Applied Materials Centura Advanced Strip Passivation Plus (ASP) chamber. Apparatus 300 includes a remote plasma generator 301 which generates and provides active atomic species to a process chamber 350 in which the substrate to be passivated or annealed is located. Remote plasma generator 301 includes a magnetron

302 which generates microwaves with a microwave source. Magnatron 302 can preferably generate up to 10,000 watts of 2.5 Ghz microwave energy. It is to be noted that the amount of power required is dependent (proportional) to the size of anneal chamber 350. For an anneal chamber used to process 300mm wafers, 10,000 watts of power should be sufficient. Although a microwave source is used to generate a plasma in apparatus 300, other energy sources such as radio frequency (RF) may be used.

Magnatron 302 is coupled to an isolator and dummy load 304 which is provided for impedance matching. The dummy load absorbs the reflected power so no reflective power goes to the magnatron head. Isolator and dummy load 304 is coupled by a wave guide 306, which transmits microwave energy to an autotuner 308. Autotuner 308 consist of an impedance matching head and a separate detector module that uses three stepper motor driven impedance matching stubs to reduce the reflective power of the microwave energy directed to the power source. Autotuner 308 focuses the microwave energy into the center of a microwave applicator cavity (or chamber) 310 so that energy is absorbed by annealed gas fed into the applicator cavity 310. Although an autotuner is preferred a manual tuner may be employed.

Applicator 310 uses microwave energy received from magnatron 302 to create a plasma from the anneal gas as it flows down through a quartz plasma tube located inside applicator 310. A source 312, such as a tank, of a anneal gas such as but not limited to  $O_2$ ,  $N_2O$ , and  $N_2$  and  $NH_3$  used for generating the active atomic species is coupled to microwave applicator 310. Additionally, a source of an inert gas such as argon (Ar) or helium (He) can also be coupled to applicator 310. A prefire mercury lamp can be used to radiate ultraviolet light into the plasma tube to partially ionize the process gases and thereby make it easier for the microwave energy to ignite the plasma.

The microwave energy from magnetron 302 converts the anneal gas into a plasma which consist of essentially three components; ionized or charged atoms (radicals), activated (reactive) atomic species, and nondissociated anneal gas. For example when  $O_2$

is the anneal gas, microwave energy disassociates the  $O_2$  gas into oxygen radicals, reactive oxygen atoms, and some anneal gas remains as  $O_2$  molecules. When  $N_2$  is the anneal gas, microwaves disassociate the  $N_2$  gas into nitrogen radicals, reactive nitrogen atoms, and some anneal gas remains as  $N_2$  molecules. Reactive atomic species such as reactive oxygen atoms or reactive nitrogen atoms are not charged or ionized but are highly energized atoms. Because the reactive atomic species are highly energized they are in a highly reactive state so they readily react with dielectric films to fill vacancies therein or to passivate films or substrates. Because the atomic species are highly energized when they enter anneal chamber 350, high temperatures are not necessary in chamber 350 to activate the anneal gas.

Applicator 310 is bolted to the lid of chamber 350. The concentrated plasma mixture flows downstream through conduit 314 to chamber 350. As a plasma flows through the conduit 314 the ionized atoms become electrically neutral before reaching chamber 350 and become highly reactive atomic species. Thus, only electrically neutral, highly reactive atoms flow into chamber 350. Although the process gas at this point is highly reactive, the mixture is no longer electrically damaging to the substrate or electrical devices such as transistors formed therein. Because the active atomic species are generated at location (chamber 310) which is separate or remote from the chamber 350 in which the substrate to be annealed is located, the active atomic species are said to be "remotely generated".

Chamber of 350 of apparatus 300, as shown in Figure 3b, includes a wafer support 352 for supporting a wafer or substrate 351 face up in chamber 350. Wafer support 352 can include an aluminum chuck 354. Chamber 350 includes a quartz window 356 through which infrared radiation from a plurality (14) of quartz tungsten halogen lamp 358 is transmitted. During processing, the lamps mounted directly below the process chamber radiantly heat the chuck which in turn heats the wafer by conduction. A closed loop temperature control system senses the temperature of the substrate or wafer using a

thermocouple mounted in the chuck. The temperature control system regulates the temperature of the wafer by varying the intensity of lamps 358. Although lamps are shown as the heat source for heating the wafer, other heat sources, such as resistive heaters, can be used. A vacuum source 360, such as the pump, is coupled to an exhaust outlet 362 and controls the chamber pressure and removes gas by products. A shower head or gas distribution plate 364 is mounted directly above the wafer. Shower head 364 consist of three quartz plates having a plurality of holes formed therein to evenly distribute the active atomic species over the wafer as they flow through gas inlet 366.

In one embodiment of the present invention, chamber 350 is also configured to receive deposition gases used to deposit a film by chemical vapor deposition (CVD). In this way, a film can be exposed to highly activated atomic species in the same chamber as used to deposit the film, or the film can be annealed as it is deposited. Additionally, chamber 350 can be a thermal reactor such as the Applied Material's Poly Centura single wafer chemical vapor deposition reactor or the Applied Material's RTP Centura with the honeycomb source, each configured to receive active atomic species from remote plasma generator 301. In one embodiment of the present invention apparatus 300 is part of a cluster tool which includes among other chambers, a chemical vapor deposition (CVD) chamber, a load lock, and a transfer chamber with a robot arm. Configuring the various chambers around a transfer chamber in the form of a cluster tool enables wafers or substrates to be transferred between the various chambers of the cluster tool without being exposed to an oxygen ambient.

In order to form a dielectric and metal nitride film in accordance with the present invention a substrate is provided. For the purpose of the present invention a substrate is the material on which a dielectric and metal-nitride film is deposited in accordance with the present invention. The substrate can be a substrate used in the manufacturing of semiconductor products such as silicon substrates and gallium arsenide substrates and can

be other substrates used for other purposes such as substrates used in the production of flat panel displays.

In one embodiment of the present invention, the substrate can be a substrate used to fabricate of a dynamic random access memory (DRAM) cells such as substrate 200 shown in Figure 2a. Substrate 200 includes well known silicon epitaxial substrate 201 having a doped region 202 formed therein and a pattern interlayer dielectric 204 formed thereon. A bottom capacitor electrode 206 is formed in contact with the diffusion region 202 and over ILD 204. Bottom capacitor electrode 206 can be formed by any well known technique such as by blanket depositing a polysilicon layer by chemical vapor deposition (CVD) utilizing a reactive gas comprising silane and  $H_2$  and then patterning the blanket deposited material into an electrode by well known photolithography and etching techniques. Bottom electrode 206 can also be other types of capacitor electrodes such as but not limited to hemispherical grained polysilicon (HSG) or "*rough poly*" electrodes and metal electrodes such as tungsten. Additionally, as is well known in the art, silicon substrate 201 can act as bottom electrode 206 if desired.

The first step of the present invention, asset for the in block 102 of flow chart 100 is to form a dielectric layer 208 on substrate 200 as shown in Figure 2a. In one embodiment of the present invention a high dielectric constant dielectric film 208 is blanket deposited over ILD 204 and bottom electrode 206 of substrate 200 as shown in Figure 2a. In an embodiment of the present invention the dielectric film is a metal-oxide dielectric film such as, but not limited to, tantalum pentaoxide ( $TaO_5$ ) and titanium oxide ( $TiO_2$ ). In another embodiment dielectric layer 208 is a tantalum pentaoxide film doped with titanium. In another embodiment dielectric layer 208 is a composite dielectric film comprising a stack of different dielectric films such as but not limited to a  $TaO_5/TiO_2/TaO_5$  stacked dielectric film. Additionally, in yet another embodiment dielectric layer 208 is a piezoelectric dielectric such as Barrium Strontium Titanate (BST) and Lead Zirconium Titanate (PZT) or is a ferroelectric.

In order to form a metal oxide dielectric layer 208 onto a substrate such as substrate 201, the substrate can be placed into a thermal chamber such as chamber 350 of heating apparatus 300. The substrate is then heated to a desired deposition temperature while the pressure within the chamber is pumped down (reduced) to a desired deposition chamber. Reactant gases including a metal source and an oxygen source are then fed into the chamber where they thermally decompose and then combine to form dielectric layer.

To blanket deposit a tantalum pentaoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) dielectric film by thermal chemical vapor deposition a deposition gas mix comprising, a source of tantalum, such as but not limited to, TAETO [ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ] and TAT-DMAE [ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ], and source of oxygen such as  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$  can be fed into a deposition chamber while the substrate is heated to a deposition temperature of between 300-500°C and the chamber maintained at a deposition pressure of between 0.5 -10 Torr. The flow of deposition gas over the heated substrate results in thermal decomposition of the metal organic Ta-containing precursor an subsequent deposition of a tantalum pentaoxide film. In one embodiment TAETO or TAT-DMAE is fed into the chamber at a rate of between 10 - 50 milligrams per minute while  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$  is fed into the chamber at a rate of 0.3 - 1.0 SLM. TAETO and TAT-DMAE can be provided by direct liquid injection or vaporized with a bubbler prior to entering the deposition chamber. A carrier gas, such as  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{He}$ , at a rate of between 0.5-2.0 SLM can be used to transport the vaporized TAETO or TAT-DMAE liquid into the deposition chamber. Deposition is continued until a dielectric film 208 of a desired thickness is formed. A tantalum pentaoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) dielectric film having a thickness between 50-200 Å provides a suitable capacitor dielectric.

It has been found that the use of nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) as the oxidizer (source of oxygen), as opposed to oxygen gas  $\text{O}_2$  improves the electrical properties of the deposited tantalum pentaoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) dielectric film during deposition. The use of  $\text{N}_2\text{O}$ , as opposed to  $\text{O}_2$ , has been found to reduce the leakage current and enhance the capacitance

of fabricated capacitors. The inclusion of  $N_2O$  as an oxidizer aids in the removal of carbon from the film during growth which helps to improve the quality of the film.

In an embodiment of the present invention dielectric layer 208 is a tantalum pentaoxide ( $Ta_2O_5$ ) film doped with titanium (Ti). A tantalum pentaoxide film doped with titanium can be formed by thermal chemical vapor deposition by providing a source of titanium, such as but not limited to TIPT ( $C_{12}H_{26}O_4Ti$ ), into the process chamber while forming a tantalum pentaoxide film as described above. TIPT diluted by approximately 50 % with a suitable solvent such as isopropyl alcohol (IPA) can be fed into the process chamber by direct liquid injection or through the use of a bubbler and carrier gas such as  $N_2$ . A TIPT diluted flow rate of between 5-20 mg/minute can be used to produce a tantalum pentaoxide film having a titanium doping density of between 5-20 atomic percent and a dielectric constant between 20-40. The precise Ti doping density can be controlled by varying the tantalum source flow rate relative to the titanium source flow rate. It is to be appreciated that a tantalum pentaoxide film doped with titanium atoms exhibits a higher dielectric constant than an undoped tantalum pentaoxide film.

After depositing a metal-oxide dielectric it may necessary to anneal the dielectric in an ambient comprising oxygen in order to fill vacancies in the film and to improve the over all quality of the deposited film. In an embodiment of the present invention the metal-oxide dielectric film 208 is annealed with highly activated oxygen atoms formed in a chamber (310) which is remote from the chamber (350) in which the substrate being annealed is located. Highly activated oxygen atoms can be formed by flowing  $O_2$  or  $N_2O$  gas into chamber 310 and then disassociating the gas with microwaves. A metal oxide dielectric can be sufficiently annealed by flowing activated oxygen atoms into chamber 350 for between 30-120 seconds while substrate 200 is heated to a temperature between 300-400°C and chamber 350 at a pressure of about 2 torr.

In other embodiments of the present invention dielectric layer 208 need not necessarily be a metal-oxide dielectric layer but can be a silicon-oxide dielectric such as

silicon dioxide and silicon oxynitride and composite the silicon-oxide and silicon nitride film such as ONO and NO and nitrated oxides. The fabrication of such oxides are well known and can be used in the fabrication of gate dielectric layers and capacitor dielectrics. For example a low temperature silicon dioxide film can be formed by chemical vapor deposition utilizing a silicon source, such as TEOS, and oxygen O<sub>2</sub> gas.

Next, as set forth in block 104 and illustrated in Figure 2b, dielectric layer 208 is passivated with remotely highly reactive nitrogen 210 atoms prior to depositing a metal-nitride film. Metal-oxide dielectric 208 can be passivated by placing substrate 200 into chamber 350 and then exposing substrate 200 to highly reactive nitrogen atoms 210 formed by disassociating a nitrogen containing gas, such as but not limited to N<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub>, in disassociation chamber 310 of remote plasma generator 300. Exposing substrate 200 to remotely generated activated nitrogen atoms passivates dielectric film 208 with nitrogen atoms. Passivating dielectric film 208 with activated nitrogen atoms prevents metal atoms provided during the subsequent metal-nitride deposition step from diffusing into the dielectric film and causing uncontrolled alterations of film properties.

For example, if a titanium nitride (TiN) film is to be formed onto a tantalum pentaoxide (TaO<sub>5</sub>) dielectric film, if the dielectric film was not first passivated with reactive nitrogen atoms, then titanium could diffuse into the tantalum pentaoxide film and form titanium oxide compounds which could affect the electrical properties of the film. By initially passivating dielectric film 208 with activated nitrogen atoms 210, nitrogen is readily available to react with the metal atoms and thereby prevent the metal atoms from diffusing into the dielectric film and causing undesired alteration of film properties.

Dielectric film 208 can be sufficiently passivated by exposing substrate 200 to highly active nitrogen atoms for between 10-60 seconds while substrate 200 is heated to a temperature between 350-450°C while chamber 350 is maintained at a pressure less than 10 torr. Reactive nitrogen atoms can be formed by feeding between 1-5 slm of N<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub> gas into applicator 310 and disassociating the gas with microwaves or RF.

Next, as set forth in block 108 of flow chart 100 and shown in Figure 2c, a metal-nitride film 212 is formed on nitrogen passivated dielectric film 208.

In one embodiment of the present invention the metal nitride film 212 is titanium nitride formed by thermal chemical vapor deposition. A titanium nitride film can be formed by thermal chemical vapor deposition onto dielectric layer 208 by providing titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) and ammonia ( $\text{NH}_3$ ) into deposition chamber 350 while substrate 200 is heated to a temperature between 550-680°C.  $\text{TiCl}_4$  can be fed into deposition chamber 350 by direct liquid injection or through the use of a bubbler. Heat from substrate 200 causes the titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) to decompose and provide titanium atoms and causes the ammonia ( $\text{NH}_3$ ) to decompose and provide nitrogen atoms. The nitrogen atoms and the titanium atoms then combine together to form a titanium nitride film.

In a preferred embodiment of the present invention  $\text{TiCl}_4$  is fed into chamber 350 prior to beginning the flow of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) into chamber 350. In this way the substrate 200 is titanium rich, and sufficient titanium is available to react with the ammonia as it flows into the chamber. When ammonia ( $\text{NH}_3$ ) enters the chamber it breakdown into nitrogen, N-H molecules and hydrogen atoms. If hydrogen atoms are able to react with the metal oxide dielectric they can reduce the metal oxide ( $\text{TaO}_5$ ) into metal (Ta) which can cause the metal oxide dielectric to have high leakage. By saturating substrate 200 with titanium prior to beginning the flow of ammonia ( $\text{NH}_3$ ), titanium nitride forms immediately and prevents hydrogen from reducing the metal oxide dielectric.

To deposit a metal-nitride film in accordance with another embodiment of present invention, a source of metal atoms such as but not limited to a metal organic precursors such as TiPT ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ti}$ ), TAETO [ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ], TAT-DMAE [ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ], is fed into a deposition chamber 350 along with highly activated nitrogen atoms formed in disassociation chamber 310. Heat from substrate 200 causes

the metal organic precursor to disassociate and provide metal atoms which combine with the highly activated nitrogen atoms to form a metal-nitride film 212. The deposition temperature of the substrate should be sufficient to thermally decompose the metal source without the use of additional decomposition sources such as plasma or photon enhancement.

In an embodiment of the present invention, the deposition temperature (temperature of the substrate) is chosen to be in the region of "*slope*" for an Arrhenius plot of the metal-nitride film. For example, Figure 4 illustrates Arrhenius plot for a metal-nitride film wherein the deposition rate of the film is plotted against the inverse of the deposition temperature ( $1/T$ ). As shown in Figure 4, the deposition rate is constant for deposition temperatures greater than  $T_3$  where as for temperatures less than  $T_3$  (i.e., the slope portion 402 of the plot) the deposition rate falls with decreases in deposition temperature. By operating at a deposition temperature in the "*slope region*" the reaction of the metal with highly activated nitrogen atoms is not immediate. By lowering deposition temperature and slowing down the reaction, metal atoms are able to migrate into the high aspect ratio openings before reacting with the highly reactive nitrogen atoms. In this way high aspect ratio openings greater than 2:1 and even as high as 5:1 can be reliably filled with a metal-nitride film.

A titanium nitride (TiN) film can be formed by flowing a titanium organic precursor such as but not limited to TiPT ( $C_{12}H_{26}O_4Ti$ ), into deposition chamber 250 at a rate of between 5 - 100 milligrams/minute while the substrate is heated to a deposition temperature of between 350-450°C with a deposition chamber pressure of between 1-5 torr while activated nitrogen atoms generated in chamber 310 are fed into deposition chamber 350 at a rate of between 1-5 slm. Activated nitrogen atoms can be generated by feeding between 1-5 slm of  $N_2$  or  $NH_3$  into chamber 310 and disassociating the gas with microwaves or RF. The titanium organic precursor can be fed into chamber 13 by direct liquid injection or through the use of a bubbler. Such conditions can produce

a uniform and conformal titanium nitride film in high aspect ratio openings at a rate of between 10-110 angstroms/minutes.

A tantalum nitride film can be formed by flowing a tantalum organic precursor such as but not limited to TAETO [Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>], and TAT-DMAE [Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (OCHCH<sub>2</sub> N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], into deposition chamber 350 at a rate of between 10-50 mg/min while the substrate is heated to a deposition temperature of between 350 ~500°C with a deposition chamber pressure of between 1-5 torr while activated nitrogen atoms are fed into the deposition chamber 350 at a rate of between 1-5 slm. Activated nitrogen atoms can be generated by feeding between 1-5 slm of N<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub> into chamber 310 and disassociating the gas with microwaves. The tantalum organic precursor can be fed into chamber 350 by direct liquid injection or through the use of a bubbler.

It is to be appreciated that by utilizing the pre-nitrogen passivation step of the present invention, deposition of the metal-nitride film can begin by simply beginning the flow of the metal precursor into chamber 350 while activated nitrogen atoms continue to be fed from the nitrogen passivation step.

After a sufficiently thick metal-nitride film 212 is deposited the deposition is stopped. In an embodiment of the present invention a metal-nitride film 212 is formed to a thickness between 30-100Å.

In a preferred embodiment of the present invention, as set forth in block 110, and illustrated in Figure 2d after formation of a metal-nitride film, the metal nitride film is exposed to remotely generated activated nitrogen atoms. By exposing the metal-nitride film 212 to activated nitrogen atoms 214, nitrogen atoms are stuffed into the metal-nitride film 212. Stuffing the nitrogen atoms into the metal-nitride film prevents reaction of metal atoms (e.g., Ti or Ta) with oxygen which can lead to increased resistance of the metal-nitride film due to the incorporation of metal oxide compounds such as TiON and TaON.

A metal-nitride film can be stuffed with nitrogen atoms by feeding activated nitrogen atoms into deposition chamber 350 for between 10-60 seconds at a rate of between 1-5 slm while the substrate is heated to a temperature of between 350-450°C. Activated nitrogen atoms can be generated by feeding between 1-5 slm of N<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub> into chamber 310 and disassociating the gas with microwaves or RF.

The next step of the present invention, as set forth in block 210 of flow chart 200 is to complete the processing of the device. For example, as shown in Figure 2c, a top capacitor electrode 216 can be formed over metal-nitride layer 212 if desired. Any well known technology can be used to form top electrode 216 including blanket depositing metal film such as tungsten over metal-nitride barrier layer 212 and then using well known photolithography and etching techniques to pattern the electrode film, the metal-nitride film 212 and dielectric layer 208. The use of a metal-nitride barrier 212 between a metal oxide dielectric film 208 such as tantalum pentaoxide, and a capacitor electrode 216 is desired because it prevents metal from the capacitor electrode 216 from pulling away oxygen molecules from metal-oxide dielectric 208 and creating charge vacancies which can lead to high leakage currents.

Although the present invention has been described with respect to the fabrication of a stacked capacitor of a DRAM cell, it is to be appreciated that the present invention can be used or integrated into the fabrication of other semiconductor devices such as metal oxide semiconductor devices and bipolar devices. For example in the fabrication of an MOS device, a high dielectric constant film, such as a metal oxide dielectric, would be formed on a doped silicon epitaxial layer of a semiconductor layer substrate. The metal oxide dielectric would then be exposed to highly activated (reactive) remotely generated nitrogen atoms. A metal nitride film, such as TiN or TaN, would then be blanket deposited over the nitride exposed metal oxide dielectric. The metal nitride film would then be exposed to highly activated (reactive) nitrogen atoms to stuff the metal nitride film with nitrogen atoms. The metal nitride film could itself provide the gate electrode or

provide a barrier between a metal oxide dielectric and a metal gate electrode, such as tungsten, or a silicon gate electrode, such as polycrystalline silicon. The metal oxide dielectric, the metal nitride film, and any subsequently deposited gate materials would then be patterned into a gate electrode by well known photolithography and etching technique. Standard processing would then be used to form source/drain regions (and LDD regions if desired) on opposite sides of the fabricated gate electrode.

A novel method and apparatus for integrating a metal-nitride film into a semiconductor device has been described. Although the present invention has been described with respect to specific equipment, and with respect to a specific process (formation of a capacitor electrode) it is to be appreciated that the described details are not to be taken as limiting, but rather as illustrative wherein the scope of the present invention is to be measured by the appended claims which follow.

---

Thus, a method and apparatus for integrating a metal-nitride film in a semiconductor device has been described.

#### 4 Brief Description of Drawings

**Figure 1** is a flow chart which illustrates a process of forming a metal-nitride film in a semiconductor device in accordance with the present invention.

**Figure 2a** is an illustration of a cross-sectional view showing the formation of a dielectric film on a substrate.

**Figure 2b** is an illustration of a cross-sectional view showing the nitrogen passivation of the dielectric on the substrate of Figure 2a.

**Figure 2c** is an illustration of a cross-sectional view showing the formation of a metal nitride on the substrate of Figure 2b.

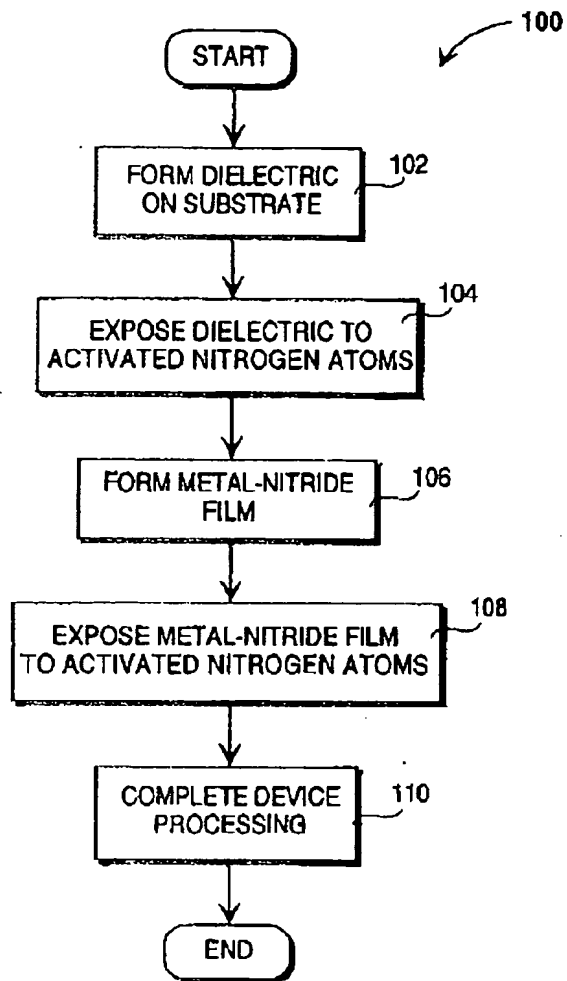
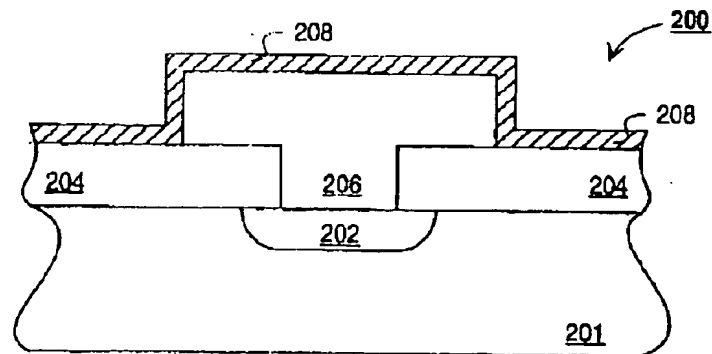
**Figure 2d** is an illustration of a cross-sectional view showing the substrate of Figure 2c being exposed to highly reactive nitrogen atoms.

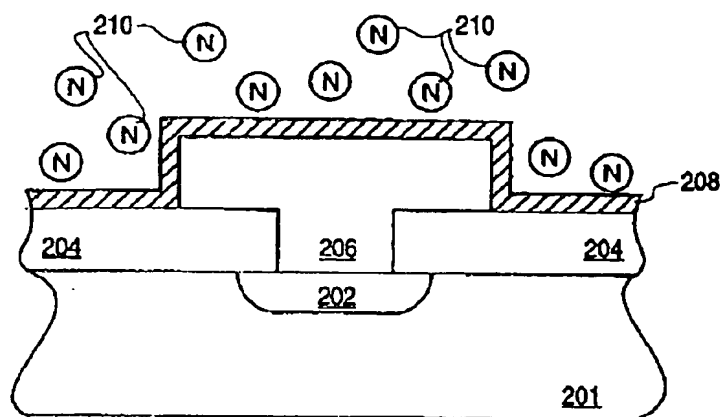
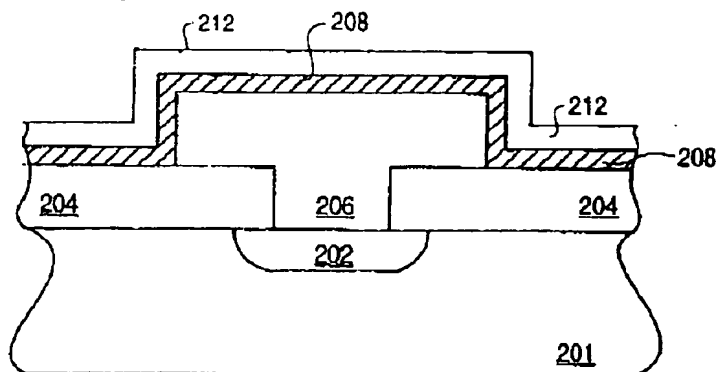
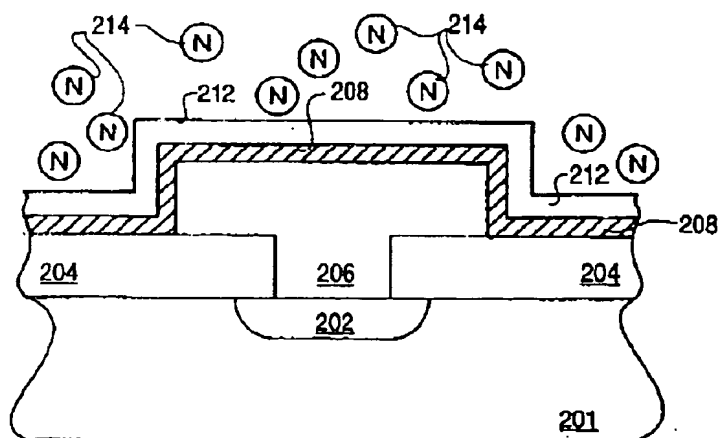
**Figure 2e** is an illustration of a cross-sectional view showing further processing of the substrate of Figure 2d.

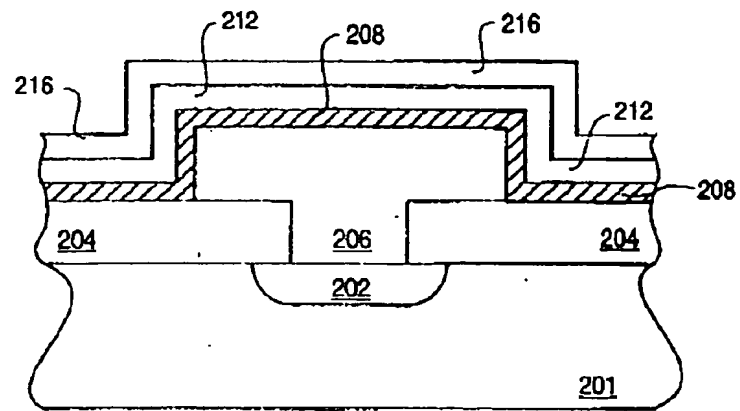
**Figure 3a** is an illustration of an apparatus which may be utilized to form a metal nitride film on a metal oxide dielectric film in accordance with the present invention.

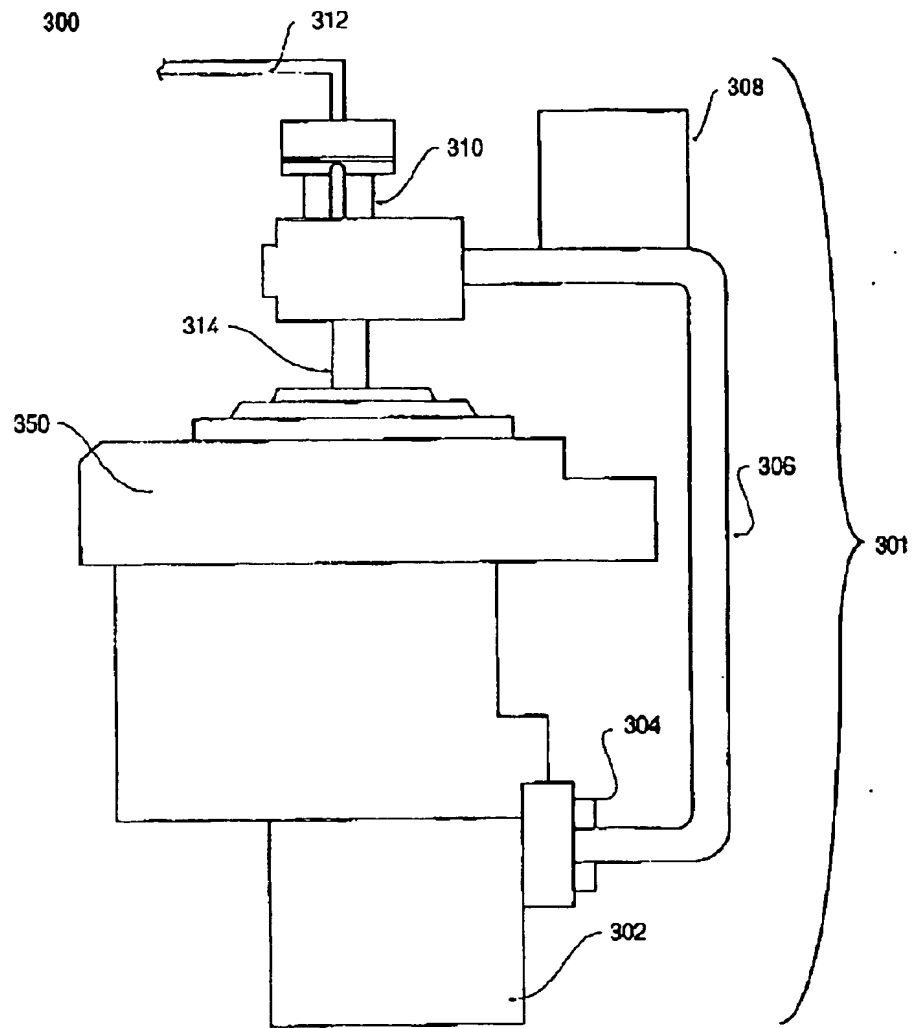
**Figure 3b** is an illustration of a chamber which may be used in the apparatus of Figure 3a.

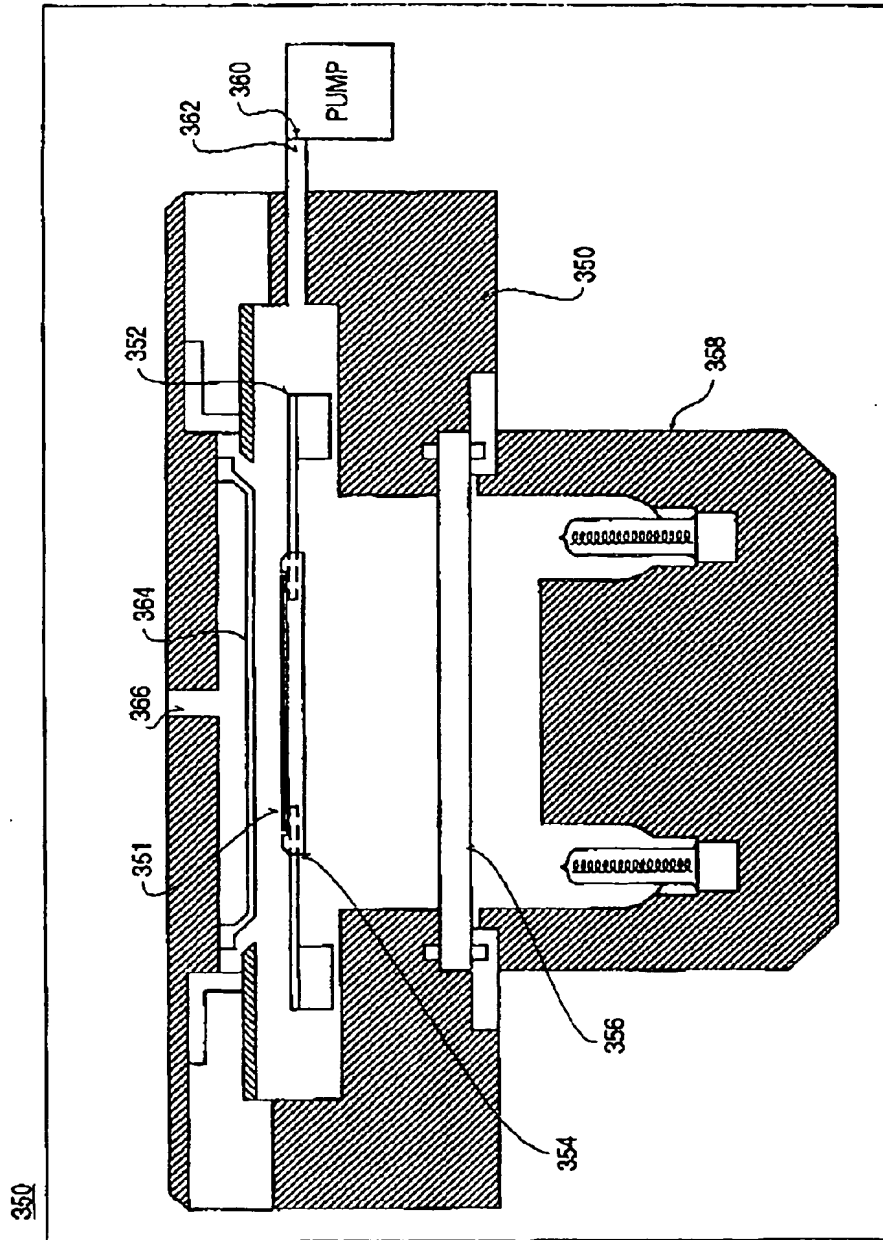
**Figure 4** is an illustration of an Arrhenius Plot depicting how deposition rate varies with respect to the inverse of deposition temperature for the formation of a metal nitride film.

**FIG. 1****FIG. 2a**

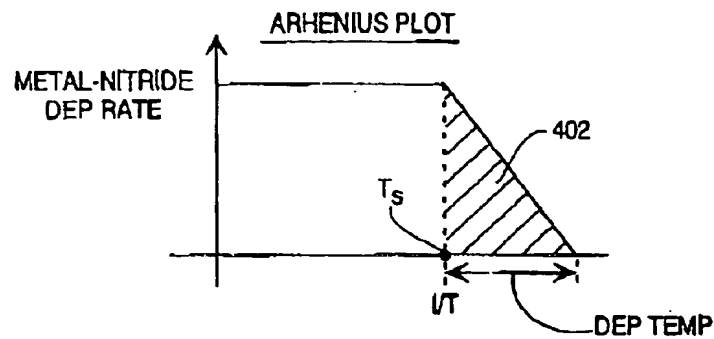
**FIG. 2b****FIG. 2c****FIG. 2d**

**FIG. 2e**

**FIG. 3a**



**FIG. 3b**

**FIG. 4**

1 Abstract

The present invention describes a method of processing a substrate. According to the present invention a dielectric layer is formed on the substrate. The dielectric layer is then exposed in a first chamber to activated nitrogen atoms formed in a second chamber to form a nitrogen passivated dielectric layer. A metal nitride film is then formed on the nitrogen passivated dielectric layer.

2 Representative Drawing Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**